

# TDE—85 环氧树脂应用性能研究

郑亚萍 宁荣昌 乔生儒

(西北工业大学化工系 西安 710072)

**文摘** 对于 TDE—85 环氧树脂,采用间苯二胺(MPD)、间苯二甲胺(A—50)、二氨基二苯基砷(DDS)、二氨基二苯基甲烷(DDM)作为固化剂,确定了体系的最佳配比,通过 DTA 分析,确定了各体系的固化工艺,测定了各浇铸体的各项性能。结果表明,模量最高达 5.30 GPa,耐高温性 150 ~ 200。

**关键词** 脂环族环氧树脂,拉伸模量,胺类固化剂

## A Study on Service Performance of TDE—85 Epoxy Resin Matrixes

Zheng Yaping Ning Rongchang Qiao Shengru

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi an 710072)

**Abstract** The best ratios of TDE—85 epoxy resin to curing agents of MPD, A—50, DDM and DDS were studied as composite matrix. Its best curing processes were studied by DTA, and its properties of TDE—85/ amine castings were studied. Modulus of TDE—85 resin matrix can be as high as 5.30 GPa, and its heat resistance can reach 150 to 200.

**Key words** Cycloaliphatic epoxy resin, Young's modulus, Amine curing agent

### 1 前言

缩水甘油脂类环氧树脂通常是用过氧化有机酸氧化相应的不饱和脂环化合物而得到的。4,5—环氧基环乙烷 1,2—二甲酸二缩水甘油酯(简称 TDE—85)是其中最重要的一种,其结构特点是含有脂环,环氧基直接连在脂环上,分子量小,粘度低,工艺性好,具有很高的机械强度,耐高温性达 150 ~ 200,克服了双酚 A 型环氧树脂耐侯性差、抗冲击性能差等缺陷,是一种高性能环氧树脂<sup>[1]</sup>,可用于制备高性能复合材料,受到各行各业广泛的重视。因为该树脂的制造工艺复杂,成本较高,而限制了它们应用。为了促进脂环族环氧树脂的推广应用,我们以 TDE—85 作为基体,选择不同的芳香胺类固化剂研究其性能,为 TDE—85 的实际应用提供理论基础。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料

TDE—85 环氧树脂,环氧值 0.85 eq/100 g,天津合成材料研究所;

间苯二胺(MPD),化学纯,上海三联化工厂;

间苯二甲胺(A—50),化学纯,西安化学试剂厂;

4,4—二氨基二苯基甲烷(DDM),化学纯,上海化学试剂厂;

4,4—二氨基二苯基砷(DDS),化学纯,上海化学试剂厂;

高强玻璃纤维(S—GF)80支/4股, KH—560 处理,南京玻璃纤维工业研究院。

#### 2.2 DTA 分析

采用上海分析天平总厂生产的 ZRY—IP 型 DTA 分析仪,在 N<sub>2</sub> 气氛下,不同的升温速率条件下,测 DTA 曲线。

收稿日期:2000-01-17

郑亚萍,1969 年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料、涂料、胶粘剂方面的研究工作

### 2.3 浇铸体的制备

将环氧树脂在烘箱中加热至 50 ~ 80 ,然后放入恒温真空干燥箱中真空脱泡 10 min ~ 15 min ,取出后加入称量好的固化剂,充分搅拌,并速将胶液倒入预先涂有脱模剂并经 50 ~ 80 预热的各种模具中,再次将盛有胶液的模具置于 80 左右的真空干燥箱中真空脱泡,最后放入烘箱中按固化工艺固化,待自然冷却后脱模,板材按试件尺寸进行切割加工,即得所需试件。

### 2.4 复合材料制备

采用湿法制备 S—GF 预浸料,用丙酮做稀释剂,胶液密度控制在 1.12 g/cm<sup>3</sup>。预浸料挥发份含量降低到 2% 以下时,加盖塑料膜并放置于阴凉干燥处保存备用,预浸料裁剪铺叠后,采用热压工艺,成型压力为 2 MPa。所得板材按规定尺寸切割,测试性能。

### 2.5 性能测试

浇铸体性能测试方法如表 1 所示,复合材料性能测试方法如表 2 所示。

表 1 浇铸体性能测试方法

Tab. 1 Testing methods of cast resins systems

性能	测试标准	仪器
拉伸性能	GB2568—81	Instron 1196
压缩性能	GB2569—81	Instron1196
弯曲性能	GB2570—81	FM—GW—10 吨
冲击性能	GB2571—81	XCF—400
线膨胀系数	GB1036—70	立式线膨胀系数测定仪
热变形温度	GB1634—79	自制
密度	GB1033—70	光电分析天平
硬度	HG2—152—65	布氏硬度 0305707—2

表 2 复合材料单向板性能测试方法

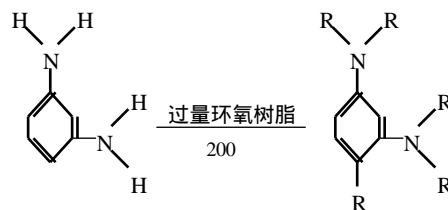
Tab. 2 Testing methods of unidirectional composites

性能	测试标准	仪器
拉伸性能	GB3354—82	Enstron 1196
压缩性能	GB3856—83	Enstron 1196
弯曲性能	GB3356—82	FM—GW—10 吨
层间剪切强度	GB3357—82	1 吨万能试验机
纤维体积分数	GB3365—82	

## 3 结果与讨论

### 3.1 固化剂用量选择

TDE—85 是脂环族环氧树脂,环氧基直接在脂环上,与不同种类的固化剂反应,由于交联密度不一样,将对固化体系的性能产生很大的影响。对于 TDE—85,我们采用芳香族胺类固化剂,包括 MPD、A—50、DDM、DDS,研究固化体系的性能。一般为了使固化体系具有合适的性能和操作性能,在实际的操作过程中,添加的固化剂用量与根据化学计量关系求得的固化剂用量不一定相等。MPD 可能被 5 个环氧基在环上烷基化,从而有效地增加了交联密度<sup>[2]</sup>(见下式),因此,胺的用量应少于化学计量关系求得的用量。



根据这一理论,对于不同的固化体系,改变固化剂用量,测其拉伸强度,以确定固化剂的用量,其结果列于表 3。

表 3 固化剂用量对体系拉伸强度的影响

Tab. 3 Influence of curing agent content on tensile strength of matrixes

固化体系	环氧基/氨基		环氧基/氨基		固化工艺
	摩尔比	1 1	摩尔比	1 0.875	
TDE—85/MPD	69.0	70.9	66.9	80 / 3 h + 120 / 2 h + 180 / 3 h	
TDE—85/A—50	50.7	65.9	53.8	60 / 3 h + 80 / 2 h + 150 / 3 h	
TDE—85/DDM	60.2	75	62.3	80 / 3 h + 120 / 4 h + 180 / 4 h	
TDE—85/DDS	51.3	62.2	54.6	150 / 3 h + 180 / 4 h + 230 / 4 h	

从表 3 可以看出,除了 TDE—85/MPD 体系外,固化剂用量对体系的拉伸强度有很大的影响,当环

氧基/氨基摩尔比为 1 0.875 时,不同的固化体系,均表现出较高的性能。为了确定 TDE-85/MPD 体系的最佳配比,测定了不同摩尔比时的拉伸模量与热变形温度如表 4 所示。

表 4 MPD 用量对 TDE-85 性能的影响

Tab. 4 Influence of MPD content on properties of TDE-85 matrixes

MPD 用量 *	拉伸模量/ GPa	热变形温度/
1 0.75	4.83	116
1 0.875	4.96	186
1 1	4.85	117

\*MPD 用量为环氧基/氨基的摩尔比。

从表中可以看出,对于环氧树脂/芳香族胺体系,当环氧基/氨基摩尔比为 1 0.875 时,TDE-85/MPD 体系性能较高。这一比例不受固化剂种类的影响。

### 3.2 固化工艺的确定<sup>[3]</sup>

体系最佳配比确定后,对体系性能影响较大的因素就是固化工艺,一个体系是否能固化充分,是发挥其性能的关键所在。树脂固化反应一般是在恒温条件下进行的,而热分析通常采用的是等速升温法,对于 TDE-85 的不同固化体系,采用不同的升温速率,DTA 曲线的峰形均呈单峰,峰值温度有明显的差异,结果见表 5。为了消除这种影响,需进一步应用外推法求取升温速率为 0 时的峰值温度,从而确定最佳固化温度范围,结果见表 6。根据表 6 可确定各体系合理的固化制度,结果见表 7。

表 5 不同升温速率 DTA 分析结果

Tab. 5 DTA data at different temperature ramp

固化体系	升温速率	$T_i$ /	$T_p$ /	$T_f$ /
	/ $\text{min}^{-1}$	始峰温度	峰顶温度	峰终温度
TDE-85/MPD	5	101.7	127.6	172.1
	10	114.2	142.3	191.2
	20	129	165.2	224.4
TDE-85/A-50	5	44.8	99.3	159.1
	10	69.5	104.2	183
	20	77.1	124.6	200.5
TDE-85/DDM	5	88.9	124.5	187.5
	10	109.8	147.6	231.6
	20	122	165.8	240.2
TDE-85/DDS	5	164.8	189	252.5
	10	170.8	213.7	261.4
	20	190	235.2	303.5

表 6 =0 时,不同固化体系的峰值温度

Tab. 6 DTA data of different cured resin systems at =0

固化体系	$T_i$	$T_p$	$T_f$
TDE-85/MPD	80	115	175
TDE-85/A-50	50	90	150
TDE-85/DDM	83.5	115.5	184.5
TDE-85/DDS	155	178.5	232

表 7 各体系固化制度

Tab. 7 Curing regulations of different cured resin systems

固化体系	固化工艺
TDE-85/MPD	80 / 3 h + 115 / 2 h + 175 / 3 h
TDE-85/A-50	50 / 3 h + 90 / 2 h + 150 / 3 h
TDE-85/DDM	80 / 3 h + 115 / 4 h + 184 / 4 h
TDE-85/DDS	155 / 3 h + 180 / 4 h + 230 / 4 h

### 3.3 浇铸体性能<sup>[4]</sup>

按照体系最佳配比和固化工艺制备的浇铸体,测其各项性能,结果如表 8 所示。从表 8 可以看出,TDE-85 树脂/芳香族胺浇铸体的拉伸模量、热变形温度、硬度、密度明显高于双酚 A 型环氧树脂体系(CYD-128/DICY),线膨胀系数小于 CYD-128/DICY 体系。其中,以 MPD、A-50 作固化剂的体系性能明显优于以 DDM、DDS 为固化剂的体系,这主要是因为 MPD、A-50 分子链短,交联点间距近,交联密度高所致,而 DDM、DDS 相比之下,链较长,交联密度低。同时,从浇铸体的密度也可以看出这一趋势,即交联密度高,浇铸体模量高,密度高;交联密度低,浇铸体模量低,密度低。

TDE-85/MPD 体系,模量高达 5.3 GPa,断裂延伸率在 1.6%~2.5%之间,而一般双酚 A 型环氧树脂的模量只有 2.3 GPa~3.0 GPa。在制备单向纤维复合材料时,复合材料轴向的强度和模量无疑是由增强纤维赋予,与复合材料轴向成直角方向的性能则与基体树脂密切相关,因为树脂的模量愈高,把载荷传递给纤维的效率也愈高。进行短梁剪切时也发现层间剪切强度随着基体树脂模量的提高而增大。如果基体树脂的模量高,剪切断裂发生在纤维与树脂的界面间;如果模量低,则发生在基体树脂里<sup>[5]</sup>。另外,TDE-85/DDS 体系,冲击强度最高达到 17.1 MPa。说明体系韧性高,各体系应力-应变曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看到曲线下覆盖的面积大,因此 TDE-85/芳香族胺固化体系是一个韧性较

好、模量高的体系,且耐热温度达 150 ~ 200 ,是制备高性能复合材料的树脂基体。

表 8 浇铸体性能

Tab. 8 Properties of cast resin systems

固化体系	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂延伸率 / %	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ m <sup>-2</sup>	热变形温度 /	线膨胀系数 /10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>	硬度 /9.8 ×10 <sup>4</sup> Pa	密度 /g cm <sup>-3</sup>
TDE-85/MPD	85.7	5.3	2.5	232.5	215	11.87	>250	4.4	29.9	1.3689
TDE-85/A-50	86.6	5.1	2.31	228.3	196.9	10.35	>250	4.67	28.43	1.3180
TDE-85/DDS	75	4.1	2.3	193.7	133.3	17.1	214	4.95	30.16	1.3107
TDE-85/DDM	72.2	4.3	1.6	203.3	113.3	14.6	202	4.44	28.85	1.3090
CYD-128/DICY*	73.2	2.96	1.36	211.1	111.5	8.6	79	6.2	20.6	1.2148

\*CYD-128/DICY为双酚 A 型环氧树脂,CYD-128/双氰胺体系的简写(质量比 100 5.6)。

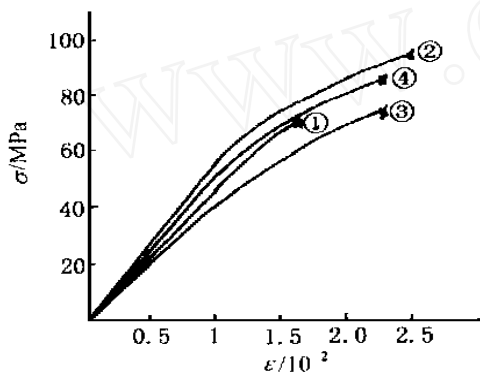


图 1 各体系  $\sigma$ — $\epsilon$  曲线

Fig. 1  $\sigma$  vs  $\epsilon$  for different cured resin systems

① 为 TDE-85/DDS; ② 为 TDE-85/MPD;

③ 为 TDE-85/DDM; ④ 为 TDE-85/A-50。

### 3.4 复合材料性能

对于 TDE-85/芳香族胺固化体系以高强玻璃纤维作增强材料,制备单向复合材料板,测其各项性能,结果列于表 9。从表 9 测试结果可以看出,在相同的纤维体积分下,基体的性能愈高,复合材料性能愈高。也就是说,TDE-85/MPD 浇铸体模量最高,TDE-85/MPD/S-GF 复合材料的性能最高,尤其是弯曲强度高达 2 324.6 MPa。我们知道,试件在承受弯曲应力时,即有拉应力、压应力,还有剪应力和局部压应力,因此,弯曲性能的提高,在一定程度上说明试件综合性能的提高。

表 9 TDE-85/芳香族胺/S-GF 复合材料性能

Tab. 9 Properties of S glass fiber/TDE-85 resin matrix composites

固化体系	固化工艺	纤维体积分数/ %	基体拉伸模量/ GPa	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	剪切强度 /MPa	拉伸模量 /GPa
TDE-85/MPD/S-GF	80 / 3 h + 115 / 2 h + 175 / 3 h	63.8	5.53	1 680	1 211.8	2 324.6	138.5	71.3
TDE-85/DDM/S-GF	80 / 3 h + 110 / 4 h + 180 / 4 h	61.2	4.30	1 136.2	1 080.2	1 934.6	108.0	56.7
TDE-85/DDS/S-GF	155 / 3 h + 180 / 4 h + 230 / 4 h	63.4	4.10	1 276.4	1 126.2	2 008.1	114.5	58.1

## 4 结论

TDE-85/芳香族胺的最佳比例为环氧基/氨基摩尔比 1 0.875,按此比例,用相应的固化工艺固化,所制备的浇铸体,其拉伸模量最高达 5.30 GPa,且耐温达 150 ~ 200 ,可用于制备高性能复合材料。

### 参考文献

1 孙曼灵等.高分子材料.西北工业大学出版社,1990:

80

2 赵玉庭等.复合材料聚合物基体.武汉工业大学出版社,1996:82

3 刘振海.热分析导论.化学工业出版社,1991:118

4 郑亚萍,宁荣昌.TDE-85/DDS 固化体系性能研究.玻璃钢/复合材料,1999;(6):9

5 王惠民.S-玻璃纤维/环氧树脂复合材料压缩破坏机理.热固性树脂,1993;(4):9